



低温強磁場軟X線MCDの開発と磁場誘起価数転移への応用

著者	安村 光正
号	84
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第3178号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00125426

論文内容要旨

(NO. 1)

氏 名	安村 光正	提出年	平成 30 年
学位論文の 題 目	低温強磁場軟 X 線 MCD の開発と磁場誘起価数転移への応用		

論文目次

第 1 章 序論.....	1
1.1 緒言.....	2
1.2 希土類の磁性.....	3
1.3 <i>c-f</i> 混成強度の変化と Doniach の相図.....	4
1.4 希土類の価数揺動現象と価数転移.....	5
1.5 希土類価数揺動物質の微視的な価数評価手法.....	9
1.6 希土類化合物の XAS.....	10
1.7 放射光 XAS・XMCD 測定における強磁場技術.....	13
1.8 本研究の目的.....	17
第 2 章 パルス強磁場軟 X 線磁気円二色性の実験手法と低温化開発.....	19
2.1 XAS および XMCD の測定原理.....	19
2.2 放射光 X 線分光技術.....	26
2.3 軟 X 線吸収の検出手法.....	29
2.4 放射光利用実験における強磁場技術の発展.....	30
2.5 放射光 XAS・XMCD 測定における極低温実験環境.....	32
2.6 SPring-8 BL25SU における強磁場軟 X 線 MCD 測定装置の現状.....	33

2.7	低温強磁場軟 X 線 MCD 装置の開発	38
2.8	パルス磁場下の試料電流測定	47
2.9	まとめ	49
第 3 章	低温強磁場軟 X 線 MCD 装置の実証実験—CeRu₂Si₂のメタ磁性転移への応用	51
3.1	CeRu ₂ Si ₂ の基礎物性	51
3.2	CeRu ₂ Si ₂ の強磁場 XAS・XMCD の先行研究	53
3.3	低温強磁場 XMCD 装置の課題	57
3.4	吸収スペクトルへの大気暴露の影響の検証	58
3.5	極低温ゼロ磁場 XAS 実験	60
3.6	極低温強磁場 XAS・XMCD 測定	61
3.7	まとめ	67
第 4 章	Eu(Rh_{1-x}Ir_x)₂Si₂の磁場誘起価数転移	69
4.1	EuA ₂ B ₂ 型化合物における <i>c-f</i> 混成強度と磁性	69
4.2	EuA ₂ B ₂ 型価数揺動物質の基礎物性	70
4.3	Eu(Rh _{1-x} Ir _x) ₂ Si ₂ の先行研究	74
4.4	価数揺動を示す EuA ₂ B ₂ 型化合物の分光実験	75
4.5	強磁場 XAS・XMCD による磁場誘起価数転移の研究	78
4.6	価数揺動系の XAS・XMCD を説明する理論	82
4.7	実験方法	84
4.8	実験結果	86
4.9	バルク磁化、価数および価数選択磁化の比較	95
4.10	価数転移を説明する理論との比較	101
4.11	温度誘起価数転移との比較	103
4.12	まとめ	104
第 5 章	本研究の総括	105
5.1	低温強磁場軟 X 線 MCD 装置の開発	105

5.2	低温強磁場軟 X 線 MCD の CeRu_2Si_2 への応用	106
5.3	$\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ の磁場誘起価数転移の軟 X 線 MCD 測定	106
5.4	今後の課題と展望	106
参考文献		109
発表論文および学会発表目録		113
謝辞		117

論文内容要旨

緒言

希土類化合物における、希土類元素の $4f$ 電子と伝導電子(c 電子)の混成(c - f 混成)の混成効果は、その強度により $4f$ 電子の局在性—遍歴性を変化させ、重い電子状態、非従来型超伝導、価数揺動など様々な現象を発現させる。 c - f 混成強度は磁場・圧力などの外部変数により制御することが可能であり、それに伴い相転移を示す物質も存在する。このような現象が発現する機構を理解するためには、 $4f$ 電子を直接観測することが可能な軟 X 線領域の分光が必要である。本研究では、精密制御が可能な外部変数である磁場を用いて、 $4f$ 電子が比較的遍歴的である重い電子 Ce 化合物 CeRu_2Si_2 のメタ磁性転移および $4f$ 電子の局在性が強い $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ における磁場誘起価数転移を対象に、軟 X 線領域の X 線吸収分光(XAS)および X 線磁気円二色性(XMCD)実験を行い、 $4f$ 電子数および磁気モーメントの変化を同時測定することで、磁場誘起相転移に伴う $4f$ 電子状態の解明を目指した。また、 CeRu_2Si_2 をはじめとした、極低温でのみ磁場誘起相が現れる物質へ XMCD 測定を適用可能にするため、2 K の極低温と強磁場を両立した実験装置の開発も行った。

低温強磁場軟 X 線 MCD 装置の開発

本研究では、軟 X 領域の XAS・XMCD 測定を 2 K の極低温と 30 T の強磁場を両立させた環境で行うことを目標に、パルス磁場 XMCD 装置の低温化を行った。軟 X 線は透過能が小さく超高真空が必要であること、パルス磁場による渦電流を避けるため試料近傍に金属が使えないことが実験技術上の困難である。従来のパルス磁場 XMCD 装置では、ヘリウム連続フロー型クライオスタットを用いて、それと熱接触させたサファイア単結晶の先端に試料を取り付けることで冷却を行い、試料最低温度は 8 K に留まっていた。本研究では、より低温を実現するために以下の 3 点の改良を行った。(1) バス型クライオスタットを導入し、減圧することで液体ヘリウムの温度を 1.4 K まで低下させた。(2) 試料—液体ヘリウム間の熱伝導を改善するため、ヘリウムバスからパイプにより液体ヘリウムを導き、パルスマグネット内部では誘導を避けるため中空のサファイアパイプを用いることで、試料直近までヘリウムを導ける構造とした。(3) 熱輻射を抑制するシールドを、従来カバーされていなかった X 線が入射する方向にも取り付けた。この装置を用いて冷却試験を行った結果、容器減圧後の試料位置において最低温度 1.8 K を

達成した。また、液体ヘリウムの持続時間は最長約 10 時間で、1 日 2 回のヘリウム補充を行えばよく、放射光実験で利用可能な性能が得られた。

低温強磁場軟 X 線 MCD 装置の実証実験

本研究で開発した装置を用いて、 CeRu_2Si_2 において数 K の極低温でのみ現れる、約 8 T において磁化の跳びを伴う相転移（メタ磁性転移）へと XAS・XMCD 測定を応用した。メタ磁性転移の挙動は温度に敏感であり、軟 X 線 MCD の先行研究における 4.6 K の測定では明瞭な変化は観測されていなかった。今回開発した装置でまずゼロ磁場低温測定を行ったところ、先行研究におけるスペクトル形状と類似形状が得られ、本装置でスペクトル測定が可能であることが確認された。2.2 K, 最大 20 T のパルス磁場下における XMCD 測定では、低温の磁化曲線とスケールするような、メタ磁性転移に伴う XMCD 信号の立ち上がりを観測することに成功した。一方、パルス磁場による誘導電流が、nA オーダーの微小電流を扱う全電子収量法による測定電流に重畳し、大きなバックグラウンドが生じた。定量的な議論を行うためには、誘導によるバックグラウンドを軽減する改良が必要である。

$\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ の磁場誘起価数転移

EuA_2B_2 型化合物(A: 遷移金属元素、B: Si or Ge) は、Eu の価数が非磁性の Eu^{3+} ($J=0$) と磁気モーメントを持つ Eu^{2+} ($J=7/2$) の間で揺らぐ価数揺動を示す物質が多数報告されており、強磁場を印加すると Eu^{2+} へと磁場誘起価数転移を示す物質が存在する。 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ は $x \geq 0.3$ において温度誘起および磁場誘起の価数転移を示す。本研究では、価数転移に伴う $4f$ 電子状態の変化を解明するため、最も低い転移磁場を持つ $x=0.3$ において、軟 X 線領域のパルス強磁場 XAS・XMCD 測定を行い、磁場誘起価数転移に伴う Eu 価数および価数選択的の磁化の挙動を明らかにした。

XAS は Eu が価数揺動状態であることに対応して、 Eu^{2+} および Eu^{3+} 成分の 2 ピークを持つスペクトル形状を示す。9 K ではゼロ磁場で Eu^{3+} が優勢であるが、磁場印加に伴い磁気モーメントを持つ Eu^{2+} 状態が安定化し、価数変化に伴うピーク強度比の入れ替わりが観測された。また、XMCD スペクトルはほぼ Eu^{2+} 成分の寄与である。これらのスペクトルを、先行研究で報告された理論スペクトルを用いて価数分離を行い、XAS スペクトルの成分比から価数、XMCD スペクトルの変化から価数選択的磁化を評価した。今回の測定では磁場誘起価数転移に伴う価数変化の全貌を捉えることにはじめて成功し、強磁場相においても完全な Eu^{2+} 状態とはならず価数揺動が残ることを明らかにした。従来提唱された磁場誘起価数転移を説明する理論では、転移で完全な Eu^{2+} 状態となることが予想されていたが、それとは異なる結果である。価数選択的磁化は、 Eu^{2+} 成分の磁化立上りが常磁性の場合に予想される Brillouin 関数よりも小さく反強磁性相関がある可能性があること、 Eu^{3+} 成分は van Vleck 常磁性で説明可能な大きさであることを明らかにした。バルクの磁化と表面敏感な軟 X 線 MCD による局所的な磁化を比較すると、転移磁場に違いが見られた。XMCD で観測した磁化の方が転移磁場が大きくなる原因として、局所的な Rh/Ir 組成比の分布、類似物質で提案された表面固有の状態などが考えられる。理論との比較では、価数転移の転移磁場以下の挙動は再現するが、強磁場下の価数および磁化は前述のように再現せず、これを説明できる理論の構築が今後求められる。

総括と今後の展望

実験技術面では、軟 X 線領域において約 2 K の極低温下で 10 T 以上の磁場を印加した XMCD 実験をはじめて実現し、希土類化合物をはじめてとして極低温下でのみ磁気相転移が現れるエネルギースケールの小さい系へと XMCD 測定の適用範囲を拡大することが可能となった。一方、現状ではパルス磁場発生に伴う大きなバックグラウンドが生じており、その低減が必要である。

CeRu₂Si₂ のメタ磁性転移の研究では、XMCD 測定において磁化にスケールするメタ磁性に伴う変化をはじめて観測できたが、実験精度上現状では定量的な議論は困難である。今後、装置改良により測定精度を向上して再実験を行うことで、メタ磁性転移に伴う 4*f* 電子数変化から遍歴一局在性の議論ができることが期待できる。

Eu(Rh_{1-x}Ir_x)₂Si₂ の磁場誘起価数転移の研究では、Eu 価数揺動物質としてはじめて価数の変化を飽和するまで観測することに成功した。今後は、本研究で明らかになった、磁場誘起価数転移が起きても価数揺動状態が残ることに対する理論的な説明が必要である。また、バルクの磁化と XMCD で転移磁場に差が生じる起源の精査が必要である。

別 紙

論文審査の結果の要旨

本研究の目的は、希土類化合物において強磁場下で現れる磁場誘起価数転移やメタマグを研究するために、パルス強磁場を利用した軟 X 線吸収分光ならびに磁気円二色性分光手法において、これらの現象を研究するために必要な極低温環境との組み合わせを実現し、それらを用いて、Ce および Eu 化合物の磁場誘起相転移を元素・価数・軌道選択的な手法により研究することである。

本研究では、40 テスラ軟 X 線磁気円二色性分光装置において、偏極の定量的な測定に必要な実用的磁場反転技術を確立するとともに、これまで国内では実現されていない極低温領域における測定を可能にした。開発した装置は磁場と温度の組み合わせにおいて、国内外で現在第一位の性能をもっており、これらの結果は、実験技術に大きな飛躍をもたらした点で独創性と重要性が認められる。

開発した装置を用いて、 CeRu_2Si_2 の磁場誘起メタマグ転移を研究し、装置の性能を検証した。 CeRu_2Si_2 の転移は、温度に極めて敏感であるため、従来の測定では、メタマグ転移における磁化の変化を X 線磁気円二色性では明瞭に捉えられなかったが、今回、はじめて、バルク磁化と比較出来る明瞭な変化を観測することに成功した。この結果は、極低温化により新しい知見を見出したものとして高く評価出来る。

磁場誘起価数転移の研究では、 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ において、吸収分光による価数、バルク磁化測定における平均の磁化および磁気円二色性による価数毎の磁化の 3 つを組み合わせる事で、価数転移における価数と磁化の変化を定量的に評価する事に成功した。その結果、温度低下による価数転移においては全体が一度に転移を示すのに対して、低温における磁場誘起価数転移においては、強い磁場を加えても転移が起こらない成分があることを、分光学的な手法で確認した。さらに、その状態の価数を決定することに成功した。この結果は、本研究以外の実験手法では得られない結果であり、その独創性が認められる。

以上の諸点から、本研究が博士論文として適切であると判定出来る。また、自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することが示された。したがって、安村光正提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。